

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑯ Veröffentlichungsnummer:

**O 126 341
A2**

⑯

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

㉑ Anmeldenummer: 84104853.1

㉑ Int. Cl.: **C 07 C 69/54, C 07 C 67/08,
C 07 C 67/26, C 09 D 3/80**

㉒ Anmeldetag: 30.04.84

㉓ Priorität: 06.05.83 DE 3316593

㉔ Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft,
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)**

㉕ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 28.11.84
Patentblatt 84/48

㉖ Erfinder: **Schornick, Gunnar, Dr.,
Konrad-Adenauer-Strasse 8, D-6719 Neuleiningen (DE)**
Erfinder: **Buethe, Ingolf, Dr., Am Wasserturm 1,
D-6737 Boehl-Iggelheim (DE)**
Erfinder: **Jacobi, Manfred, Dr., Heidelberger Ring 32 b,
D-6710 Frankenthal (DE)**
Erfinder: **Lenz, Werner, Dr.,
Heinrich-Baermann-Strasse 14, D-6702 Bad Duerkheim
(DE)**
Erfinder: **Lehnerer, Wolfgang, Dr., Brunckstrasse 23,
D-6710 Frankenthal (DE)**

㉗ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

㉘ Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung.

㉙ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, wobei man Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und durchschnittliche Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure säurekatalysiert verestert, das dabei entstehende Wasser azeotrop entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umsetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eignen sich insbesondere für strahlungshärtbare Überzugsmassen.

EP 0 126 341 A2

Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern und deren Verwendung zur Herstellung strahlungshärtbarer Überzugsmassen, z.B. in Lack-Formulierungen, welche durch UV- bzw. Elektronenstrahlen schnell gehärtet werden können.

Mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von linearen 10 oder verzweigten Polyester sind bekannt, z.B. aus FR-A 2 029 567, DE-OS 28 38 691, DE-OS 31 06 570, EP-A 2866 und EP-A 54105. In allen diesen Fällen werden die für die Polymerisation erforderlichen Doppelbindungen durch Umsetzung der Hydroxylgruppen von linearen oder verzweigten Polyester mit (Meth-)Acrylsäure eingeführt.

15 Die Schwierigkeit besteht in der Entfernung der nicht umgesetzten Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte Waschvorgänge notwendig, wie sie in der FR-A 2 029 567, der DE-OS 28 38 691 und der DE-OS 31 06 570 vorgeschlagen werden. Einen anderen Weg beschreibt die EP-A 2866, wonach zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine Vakuumdestillation durchgeführt wird. Eine weitere Möglichkeit wird in der EP-A 54105 aufgezeigt. Nach dem Veresterungsschritt wird die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator umgesetzt. Die Tatsache, daß die zur Veresterung eingesetzte Acrylsäure im Unterschluß vorliegt (max. 90 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyester) und zusätzlich nur teilweise in dieser ersten Stufe umgesetzt wird, setzt die Verwendung von Polyesterolen mit einer höheren Anzahl an Hydroxylgruppen voraus. Diese Maßnahmen führen sowohl beim Ausgangspolyester als auch bei dem daraus hergestellten Polyesteracrylat zu höheren Produktviskositäten.

35 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Estern der (Meth)-acrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyester oder Polyethern aufzuzeigen, das die oben geschilderten Nachteile der Verfahren des bekannten Standes der Technik nicht aufweist und insbesondere hinsichtlich benötigter Cycluszeit und Ausnutzung der Einsatzstoffe deutliche Vorteile zeigt und möglichst universell verwendbar ist.

40 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens Ls/HB

2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pr Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.-%, bezogen auf die OH-Gruppen des

05 Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung

10 den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl ≤ 5 mg KOH/g umsetzt.

15 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Nachteile der zuvor genannten Verfahren des bekannten Standes der Technik vermieden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch solche Polyester- und Polyetheracrylate herstellen, bei denen aufgrund ihrer Polari-

20 tät ein Auswaschen der überschüssigen Acrylsäure mit Wasser oder wäßrigen Lösungen wegen irreversibler Emulsionsbildung nicht möglich ist. Da der Umsatz der Hydroxylgruppen der Polyester bzw. Polyether mit (Meth)-acrylsäure im allgemeinen größer als 85 %, vorzugsweise größer als 90 % ist, sind Funktionalitäten ≤ 3 , d.h. maximal 3 OH-Gruppen pro Polyolmolekül im

25 allgemeinen ausreichend, um mit den erfindungsgemäßen Produkten hohe Härtungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig guter Kratzfestigkeit der Überzüge zu erzielen. Der geringe Anteil an nichtumgesetzten Hydroxylgruppen führt außerdem zu niedrigviskosen Bindemitteln und verringert die Wassersensitivität der daraus hergestellten Überzüge. Damit verbunden ist

30 auch ein geringer Monomerenbedarf, um die gewünschten Verarbeitungsviskositäten einzustellen.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden einzelnen Komponenten ist folgendes auszuführen:

35 Als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und die durchschnittliche Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen 250 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 aufweisen, eignen sich die üblichen.

40 Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können z.B. in üblicher Weise durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen hergestellt werden. Die Umsetzung kann dabei in Substanz oder in Gegenwart eines

Schleppmittels erfolgen. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester (= Polyesterole) sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Diole kommen vorzugsweise in Betracht Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols.

10

Als Triole sind in erster Linie Trimethylolpropan und Glycerin zu nennen.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterolen zählen auch Polycaprolactondiole und -triole, deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt 15 ist.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyether (= Polyetherole) kommen z.B. solche in Frage, welche nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von zwei- und/ oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/ 20 oder Propylenoxid erhalten werden können. Bei den Ethylenglykol/Propylenglykol-Mischkondensationsprodukten kann die Umsetzung zweckmäßigerweise so gesteuert werden, daß endständig überwiegend primäre Hydroxylgruppen entstehen. Desgleichen sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxyds verwendbar. Das durchschnittliche Molekulargewicht M_n der Polyetherole soll wie bei den Polyesterolen zwischen 25 400 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 liegen.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure versetzt und in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsulfinsäure, sowie in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, bis zu einem Umsatz von mindestens 85 %, vorzugsweise 90 bis 95 %, der Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. 35 Polyethers wie üblich, beispielsweise bei 60 bis 140°C verestert. Das gebildete Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Als Schleppmittel geeignete Kohlenwasserstoffe sind aliphatische und aromatische, z.B. Alkane und Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol und die Xylool-Isomeren, und sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen zwischen 70 und 140°C aufweisen. Das eingesetzte Lösungsmittel wird nach der Veresterung, gegebenenfalls unter verminderter Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der ungesättigten Säure zweckmäßigerverweise in Gegenwart geringer Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Polymerisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom Typ des Hydrochinons, der Hydrochinonmonoalkylether, des 2,6-Di-t-butylphenols, der N-Nitrosoamine der Phenothiazine oder der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in Mengen von 0,001 bis 2,0 %, vorzugsweise in Mengen von 0,005 bis 0,5 %, bezogen auf die Summe von Polyol und (Meth)acrylsäure, eingesetzt.

10

Nach der Veresterung wird das Lösungsmittel, d.h. der Kohlenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gegebenenfalls unter verminderter Druck, entfernt. Der Veresterungskatalysator wird in geeigneter Weise neutralisiert, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkalihydroxyden, bevor die Reaktionsmischung mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer Polyepoxidverbindung versetzt wird. Die Umsetzung der restlichen (Meth)acrylsäure mit der Polyepoxidverbindung erfolgt im allgemeinen bei 90 bis 130, vorzugsweise bei 100 bis 110°C bis zu einer Säurezahl von ≤ 5 mg KOH/g.

20

Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalysierung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. tert. Aminen oder mit Lewis-Basen vom Typ des Thiodiglykols als besonders vorteilhaft erwiesen.

25

Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise drei, Epoxidgruppen pro Molekül kommen z.B. in Betracht epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit durchschnittlich drei Epoxidgruppen/Molekül. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiols, des Glycerins und des Pentaerythrins. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen sind [®]Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

Durch den sehr hohen Veresterungsgrad von vorzugsweise > 95 %, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesterols bzw. Polyetherols, weisen die erfundsgemäß hergestellten Produkte eine geringe Viskosität auf. Über die nach der Entfernung des Lösungsmittels im Veresterungsgemisch verbleibende Acrylsäuremenge lässt sich aufgrund der stöchiometrischen Umsetzung mit den Polyglycidylverbindungen der Epoxidacrylatanteil variieren. Auf

diese Weise und zusätzlich durch Auswahl entsprechender Polyepoxidverbindungen kann man die Eigenschaften des entstehenden Bindemittels gezielt variieren.

05 Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolacrylate werden zur Verarbeitung im allgemeinen mit weiteren, aus der Strahlungshärtung bekannten, monomeren Acrylesterverbindungen versetzt. Beispielhaft seien lediglich genannt 4-t-Butylcyclohexylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacrylat. Die mittels des

10 erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Überzugsmittel werden zweckmäßigerweise entweder durch Elektronenstrahlen oder nach Zusatz von Photoinitiatoren durch UV-Strahlen vernetzt und ergeben Filme mit Eigenschaften, die den Anforderungen der Praxis voll gerecht werden.

15 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Bei den in den Beispielen genannten Teilen und Prozenten handelt es sich, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, um Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

20 Herstellung der Polyesterole

Gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen werden die Komponenten auf 160°C aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur stufenweise auf 210°C gesteigert und die Veresterung unter Anlegen von Vakuum solange 25 fortgeführt, bis eine Säurezahl < 1,5 mg KOH/g erreicht ist.

Tabelle 1

		Polyesterole			
		PES I	PES II	PES III	PES IV
30	Adipinsäure (Teile)	780	1080	876	745
	Phtalsäureanhydrid "	420	548	444	503
	Ethylenglykol "	600	803	936	
	Neopentylglykol "				1003
35	Hexandiol-1,6 "	560	496	603	570
	Trimethylolpropan "				
	SZ [mg KOH/g]	0,6	0,7	0,9	1,3
	OHZ [mg KOH/g]	320	270	270	246

Herstellung der Polyesteracrylate

Die Komponenten werden in den in Tabelle 2 angegebenen Anteilen zusammengegeben und auf 100 bis 110°C aufgeheizt. Es wird solange das Reaktionswasser ausgetragen, bis die angegebene Menge erreicht ist. Anschließend wird das Schleppmittel bei verminderter Druck (etwa 50 mbar) abgezogen. Dann neutralisiert man den Veresterungskatalysator mit einem tertiären Amin, setzt die der bestimmten Säurezahl äquivalente Epoxidmenge und den Katalysator zu. Wird ein Alkalihydroxid zur Neutralisation verwendet, so wird die entsprechende wässrige oder alkoholische Lösung vor dem Abzug des Lösungsmittels zugesetzt. Die Umsetzung des Epoxids mit der überschüssigen Acrylsäure wird bei ca. 110°C bis zum Erreichen einer Säurezahl < 5 mg KOH/g durchgeführt.

15

Tabelle 2

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
verwendetes Polyesterol (Teile)	PES 1 1250	PES II 582	PES I 916	PES II 1200	PES II 490	PES III 939	PES IV 1400
Polyesterol	"	"	"	"	"	"	"
Acrylsäure	"	"	"	"	"	"	"
Cyclohexan	"	"	"	"	"	"	"
H_2SO_4	"	"	"	"	"	"	"
MEHQ	"	"	"	"	"	"	"
③Kerobit TBK	"	"	"	"	"	"	"
Phenothiazin	"	"	"	"	"	"	"
NaOH (10 %ige ethan. Lösung)	"	"	"	"	"	"	"
SZ [mg KOH/g]	44	47	38	31	38	40	34
DMEA (Teile)	10,5	10,5	-	9,7	-	-	-
PTGE	"	192	-	126	-	-	-
③Epikote 812	"	-	199	-	-	-	-
Epikote 828	"	-	-	230	-	227	195
Thiodiglykol	"	1	1	10,2	2,5	10	10,4
SZ [mg KOH/g]	2,6	2,0	4	3,5	3,2	2,6	5
$\eta_{23^\circ C}$	47,5	27,5	24,9	41,3	24,4	26,2	4,3

MEHQ = Hydrochinonomonomethylether

DMEA = Dimethylethanolamin

PTGE = Pentaerythrittriglycidylether

Beispiel 8

712 Teile Adipinsäure, 180,5 Teile Phthalsäureanhydrid, 969 Teile Diethylenglykol, 465 Teile Cyclohexan, 6,65 Teile Schwefelsäure und 1,9 Teile hypophosphorige Säure werden zusammengegeben und aufgeheizt. Nachdem 170 Teile Wasser ausgekreist sind, werden 528 Teile Acrylsäure, 271 Teile Cyclohexan, 2,1 Teile Methylhydrochinonmonomethylester, 1,05 Teile Kerobit TBK und 0,07 Teile Phenothiazin zugesetzt. Anschließend wird weiter Wasser ausgekreist (130 Teile in 10 Stunden). Nach destillativer Entfernung des Lösungsmittels weist das Reaktionsgemisch eine Säurezahl von 41 mg KOH/g auf. Es werden nun 12,7 Teile Dimethylethanolamin, 228 Teile PTGE und 9,1 Teile Thiodiglykol zugegeben und die Reaktion bei 105 bis 110°C fortgeführt. Nach 5 Stunden ist eine SZ von 4,5 mg KOH/g erreicht. Die Viskosität η 23°C beträgt 1,7 Pas.

15

Vergleichsbeispiel

Das Polyesterol und das entsprechende Acrylat werden auf die in Beispiel 8 beschriebene Weise hergestellt. Dann wird folgendermaßen weiterverfahren: Zur Neutralisation des Veresterungskatalysators werden 54,3 Teile einer 10 Zigen ethanolischen NaOH-Lösung zugegeben, 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel abgezogen. Anschließend werden aufgrund der Säurezahl von 40 mg KOH/g 257 Teile Epikote 828 und 25 Teile Thiodiglykol zugegeben. Man lässt bei 110°C reagieren und erhält eine Säurezahl von 3,7 mg KOH/g. Die Viskosität beträgt 1,12 Pas.

Prüfung der Lackeigenschaften

Die gemäß den Beispielen hergestellten Produkte werden nach Verdünnen auf 30 Verarbeitungsviskosität und Zusatz eines Photoinitiators bzw. einer Photoinitiatorkombination in einer 100 μ -Schicht (= Naßfilmstärke) auf Glas aufgetragen und in einem Abstand von ca. 10 cm an einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm vorbeigeführt. Die Bestrahlung erfolgt unter Luft. Der in Tabelle 3 für die Reaktivität angegebene Zahlenwert gibt diejenige Bandgeschwindigkeit an, bei der ein kratzfester Überzug erzielt wird.

Tabelle 3: Lackprüfungen

Polyesteracrylat hergestellt nach Beispiel	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	Vgl.- bei- spiel
HDA2	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TPGDA	65	-	65	55	65	59	50	31	17	9
BDK	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-
BZ	1,65	1,95	1,65	1,55	1,65	1,59	1,5	1,31	1,17	1,09
BZ	3,3	3,8	3,3	3,1	3,3	3,18	3,0	2,62	2,34	2,18
MDEA	4,95	5,85	4,95	4,65	4,95	4,77	4,5	3,93	3,51	3,27
Auslaufzeit (DIN 4, 23°C)	100	98	78	100	85	100	95	98	100	100
Reaktivität (m/min)	65	45	65	55	65	55	40	35	40	<5
Pendelhärte (DIN 53 157)	42	29	39	32	38	31	34	31	42	-

HDA 2 = Hexandioldiacrylat

TPGDA = Tripropylenglycoldiacrylat

BDK = Benzildimethylketal

BZ = Benzophenon

MDEA = Methylidethanolamin

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte \bar{M}_n zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 05 150 Mol.-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers 10 15 bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer 20 25 der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl ≤ 5 mg KOH/g umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3 25 aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen der gesättigten, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Polyester oder Polyether zu mindestens 85, vorzugsweise 90 bis 30 35 95 % mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verestert werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators tertiäre Amine oder wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung der restlichen Acryl- oder Methacrylsäure eine Epoxidverbindung mit drei Epoxidgruppen pro Molekül verwendet 40 wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung der Triglycidylether des Pentaerythrins verwendet wird.

0126341

BASF Aktiengesellschaft

- 11 -

c.z. 0050/36505

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure Thiodiglykol als Katalysator verwendet wird.
- 05 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 5 bis 25 Gew.% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktgemisches erhalten wird.
- 10 9. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.

15